

**Coloring composition for skin and keratin fibers, comprises color precursor and catalytic system containing salts or oxides of manganese and-or zinc and alkaline hydrocarbonates****Publication number:** FR2814943**Publication date:** 2002-04-12**Inventor:** PRUCHE FRANCIS**Applicant:** OREAL (FR)**Classification:****- International:** A61K8/02; A61K8/19; A61K8/27; A61K8/34; A61K8/44;

A61K8/49; A61K8/60; A61K8/97; A61Q5/10;

A61Q17/04; A61Q19/04; A61K8/02; A61K8/19;

A61K8/30; A61K8/96; A61Q5/10; A61Q17/04;

A61Q19/04; (IPC1-7): A61K7/021; A61K7/13

**- European:**

A61Q19/04; A61K8/02; A61K8/19; A61K8/27;

A61K8/34F; A61K8/44; A61K8/49H; A61K8/60;

A61K8/97; A61Q5/10; A61Q17/04

**Application number:** FR20000012894 20001009**Priority number(s):** FR20000012894 20001009**[Report a data error here](#)****Abstract of FR2814943**

Coloring composition for skin and/or keratin fibers contains at least one color precursor and a catalytic system whose first component is selected from salts and oxides of bivalent manganese and/or zinc, and second component is chosen from alkaline and alkaline earth hydrocarbonates and their mixtures. Coloring composition for skin and/or keratin fibers contains: (1) at least one color precursor selected from compounds having at least one aromatic ring of which at least two consecutive C atoms carry hydroxyl groups; and (2) a catalytic system whose first component is selected from salts and oxides of bivalent manganese and/or zinc, and second component is chosen from alkaline and alkaline earth hydrocarbonates and their mixtures. First and second component of catalytic system are taken in such proportions that  $(\text{Mn(II)})/(\text{HCO}_3)$  is up to 1, when  $(\text{Mn(II)})$  is not 0;  $(\text{Zn(II)})/(\text{HCO}_3)$  is up to 1 when  $(\text{Zn(II)})$  is not 0; and  $(\text{Mn(II)} + (\text{Zn(II)})/(\text{HCO}_3)$  is up to 1 when neither of  $(\text{Mn(II)})$  and  $(\text{Zn(II)})$  is 0, with  $(\text{Mn(II)})$ ,  $(\text{Zn(II)})$  and  $(\text{HCO}_3)$  representing respectively molar concentrations of Mn(II), Zn(II) and (HCO<sub>3</sub>) in the composition. Independent claims are also included for (1) the process of revealing coloration of weakly colored or colorless base composition comprising, in physiologically acceptable medium, at least one color precursor selected from compounds having at least one aromatic ring of which at least two consecutive C atoms carry hydroxyl groups, by adding to this composition, in presence of oxygen, a sufficient amount of catalytic system as described above, and placing the mixture in oxygen containing medium; (2) process of production of colorant composition, comprising adding to water a tablet comprising, in physiologically acceptable excipient, at least one color precursor as defined above, alkaline or alkaline earth hydrocarbonate, and optionally at least one Mn(II) and/or Zn(II) in appropriate quantities if water does not contain Mn(II) and/or Zn(II) in required proportion; (3) process of production of colorant composition comprising adding to water a tablet containing at least one color precursor as defined, and a tablet containing catalytic system as described above, both in physiologically acceptable excipients; and (4) process of coloration of skin and/or keratin fibers by application of layer of composition as claimed.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 814 943  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 00 12894

(51) Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/021, A 61 K 7/13

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.10.00.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.04.02 Bulletin 02/15.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : PRUCHE FRANCIS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

(54) COMPOSITION DE COLORATION, PROCEDE D'OBTENTION ET UTILISATION POUR LA COLORATION DE LA PEAU ET/OU DES FIBRES KERATINIQUES.

(57) Composition de coloration, procédé d'obtention et utilisation pour la coloration de la peau et/ ou des fibres kératiniques.

La composition comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn (II) et/ ou de Zn (II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que:

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3^-]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3^-]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3^-]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0.$$

Application à la coloration de la peau et/ ou des fibres kératiniques.

FR 2 814 943 - A1



La présente invention concerne d'une manière générale une composition de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, un procédé d'obtention d'une telle composition de coloration et son utilisation pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques.

5 Dans le domaine de la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques telles que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils, on utilise à l'heure actuelle des catalyseurs enzymatiques pour activer la coloration de précurseurs de coloration. Ainsi, on active la coloration de polyphénols par oxydation en présence de polyphénoloxydase naturelle. A titre d'exemple, de la catéchine, en 10 présence de polyphénoloxydase naturelle, donne une coloration jaune orangée et les dihydroxyphénylanaline (L. DOPA) donne de la mélanine. L'avantage principal de ces catalyseurs enzymatiques consiste en l'obtention de pigments de couleurs et de nuances originales, sans utilisation de composés oxydants. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé de coloration est l'utilisation 15 d'enzymes, pour lesquels les risques toxicologiques, la stabilité dans les compositions, la reproductibilité, le prix et l'immobilisation souvent nécessaire sont des facteurs qui limitent grandement leurs applications.

D'autre part, ces catalyseurs sont de nature protéique et l'utilisation de protéines n'est pas sans risque pour une utilisation en cosmétologie ou en 20 dermatologie, notamment en raison des réactions de sensibilisation.

L'utilisation de catalyseurs enzymatiques dans les préparations cosmétiques du type auto-bronzant ne permet pas toujours une coloration homogène de la peau. L'application sur l'ensemble du corps de compositions contenant de la dihydroxyacétone (ou DHA), typiquement utilisée dans ce type 25 d'application, est longue et fastidieuse, et l'obtention d'une coloration homogène est difficile.

Dans le domaine des crèmes bronzantes et autobronzantes, une amélioration a été obtenue en utilisant à la place des catalyseurs enzymatiques, des catalyseurs chimiques. Ainsi, la demande WO 92/20321 A décrit une crème 30 favorisant le brunissement de peaux claires lors d'une exposition au soleil ou à des rayons UVB, dont la composition comprend un écran solaire, un milieu physiologiquement acceptable et une pseudocatalase. La pseudocatalase est un complexe de coordination d'un métal de transition dont le métal est Cu(I), Fe(II) ou Mn(II) et le ligand du bicarbonate. Par pseudocatalase, on entend un

composé physiologiquement acceptable qui catalyse la dismutation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in vivo de manière analogue à une catalase.

5 Pour le traitement de la dépigmentation de la peau liée à des blocages de la transformation de la tyrosine en mélanine, comme par exemple le vitiligo, la demande WO 92/20354 décrit une composition contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une pseudocatalase.

Cette pseudocatalase est un complexe de coordination de Fe(II), Cu(I) ou Mn(II), le ligand étant du bicarbonate.

10 L'article de K. Schallreuter (« Pseudocatalase is a bis-manganese III-EDTA-(HC03)2 complex activated by UVB or natural sun ; J Investing Dermator Symp Proc 1999 Sep ; 451° ; 91-6) mentionne l'utilisation d'un mélange d'hyrogénocarbonate de sodium et de manganèse ayant une activité pseudocatalase pour le traitement du vitiligo. Cependant, il n'y a pas, dans l'ensemble de ces documents, d'indication concernant la coloration.

15 Dans le domaine de la coloration capillaire, le brevet européen EP 621.029 A décrit une composition comprenant du chlorite de sodium, un sel hydrosoluble de Fe, Mn ou Cu, ou un chélate de ce sel et un précurseur de colorant d'oxydation.

20 La coloration des cheveux nécessite l'emploi de combinaisons H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ammonium ou amine.

Il existe donc un besoin pour des compositions de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et / ou des fibres kératiniques, ne nécessitant pas l'utilisation de systèmes enzymatiques.

25 La demanderesse a trouvé, de manière tout à fait surprenante, qu'il était possible d'obtenir des compositions de coloration comprenant au moins un précurseur de colorant susceptible de se colorer, en présence d'oxygène, par oxydation au moyen d'un système enzymatique (oxydase), en remplaçant le système enzymatique par un système purement chimique.

30 Ainsi, le système catalytique chimique de l'invention se comporte comme une pseudo-oxydase capable de mimer l'activité oxydase sans les inconvénients liés à l'emploi d'un système enzymatique.

La présente invention a donc pour objet une composition de coloration, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, qui ne nécessite pas la présence d'enzymes.

La présente invention concerne également un procédé pour révéler la coloration d'une composition de base peu ou pas colorée comprenant au moins un précurseur de colorant par oxydation qui consiste à ajouter à la composition de base un système catalytique purement chimique et à mettre la composition de base additionnée du système catalytique en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène.

La présente invention a encore pour objet un procédé d'obtention d'une composition de coloration telle que définie ci-dessus.

La présente invention concerne en outre un procédé de coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques utilisant une composition telle que définie ci-dessus.

Enfin, la présente invention concerne des conditionnements et formes galéniques de la composition de coloration ou de constituants de la composition de coloration selon l'invention

La composition pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques selon l'invention comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyle (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II), et/ou Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier constituant et du second constituant étant telles que :

25

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

30

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où  $[Mn(II)]$ ,  $[Zn(II)]$  et  $[HCO_3]$  représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et  $HCO_3$  dans la composition.

Généralement, le rapport  $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ , de préférence de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  et est typiquement de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Dans le cas de Zn(II), le rapport  $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$  est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de  $10^{-4}$  ou plus, de préférence  $10^{-3}$  ou plus, et de préférence de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-1}$ .

Dans le cas d'un mélange de Mn(II) et Zn(II), le rapport varie généralement de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ , de préférence  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ , ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn(II) dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en Mn(II), Zn(II), ou Mn(II) + Zn(II) dans la composition finale varie de  $10^{-3}$  à  $10$  mM/l, de préférence de  $10^{-2}$  à  $1$  mM/l.

Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de Mn(II), la concentration molaire en Mn(II) dans la composition finale est typiquement de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  mM/l, de préférence  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de Zn(II), la concentration en Zn(II) dans la composition finale est de  $5 \cdot 10^{-2}$  à  $10$  mM/l, mieux de  $5 \cdot 10^{-1}$  à  $1$  mM/l.

Parmi les sels de Mn(II) et Zn(II) convenant pour la présente invention, on peut citer les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate et perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

A titre d'exemple, on peut citer le chlorure de manganèse, le carbonate de manganèse (par exemple rhodochrosite), le difluorure de Mn(II), l'acétate de Mn(II) tétrahydraté, le lactate de Mn(II) trihydraté, le phosphate de Mn(II), l'iodure de Mn(II), le nitrate de Mn(II) trihydraté, le bromure de Mn(II) et le perchlorate de Mn(II) tétrahydraté, et le sulfate de Mn(II) monohydraté.

Les sels particulièrement préférés sont  $MnCl_2$  et  $ZnCl_2$ .

Les sels d'acides carboxyliques incluent également des sels d'acides carboxyliques hydroxylés tels que le gluconate.

Parmi les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux, on peut citer les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, préférentiellement l'hydrogénocarbonate de Na.

Comme indiqué précédemment, le système catalytique chimique selon l'invention constitue une pseudo-oxydase en ce qu'il oxyde les polyphénols, en présence d'oxygène, comme ferait un catalyseur enzymatique naturel ayant une activité polyphénoloxydase.

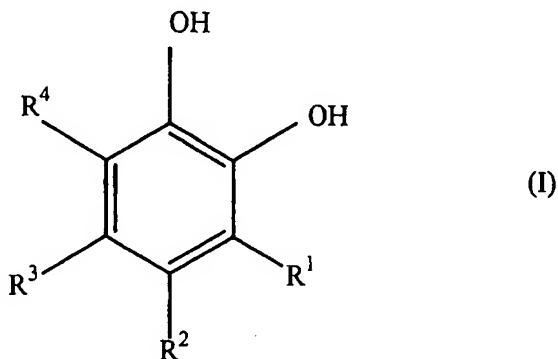
5 Par contre, le système catalytique selon l'invention n'a pas d'activité pseudocatalase en ce sens qu'il ne provoque pas la dismutation du peroxyde d'hydrogène à 0,3 % en poids (soit 1 volume d'oxygène).

En outre, l'activité pseudo-oxydase est liée à l'emploi du système catalytique selon l'invention. Ainsi, chacun des constituants du système 10 catalytique pris séparément n'a pas d'activité pseudo-oxydase. De même que le remplacement du sel de Mn(II) ou Zn(II) par un autre sel, Fe, Cu ou même Mn(III) ne conduit pas à un système catalytique ayant une activité pseudo-oxydase.

Les précurseurs de colorant des compositions de l'invention sont des 15 composés ou mélanges de composés comprenant au moins un cycle aromatique, de préférence un cycle benzénique, comportant au moins deux groupes hydroxyles (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique.

Le cycle aromatique peut être un cycle aromatique condensé contenant 20 éventuellement un ou plusieurs hetéroatomes, tel que le naphtalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofurane, le dihydrobenzofurane, le chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine.

25 Les précurseurs de colorant selon l'invention peuvent être représentés par la formule :



dans laquelle les substituents R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical halogène, hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué,

5 cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcooxyalkyle, alcooxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup> forment conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou

10 plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués.

Les radicaux alkyles sont généralement les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont en général les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine et cétone.

Les radicaux alcényles sont de préférence des radicaux en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.

Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence des radicaux polydiméthylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polydiméthylphénylsiloxane, stéraoxydiméthicone.

Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine ou cétone.

Parmi les radicaux hétérocycliques préférés, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, 5 indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

Les précurseurs de colorant préférés sont :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
- 10 - les flavonols comme la quercétine,
- les anthocyanidines comme la péonidine,
- les anthocyanines, par exemple l'oenine,
- les hydroxybenzoates, par exemple l'acide gallique,
- les flavones comme la lutéoline,
- 15 - les iridoïdes comme l'oleeuropéine,

ces produits pouvant être osylés (par exemple glucosylés) et /ou sous forme d'oligomères (procyanidines) ;

- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement osylés (par exemple glucosylés) ;
- 20 - la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 2,3-dihydroxyphenylalanine et ses dérivés ;
- la 4,5-dihydroxyphenylalanine et ses dérivés ;
- le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- 25 - le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique ;
- les hydroxycoumarines ;
- 30 - les hydroxyisocoumarines ;
- les hydroxycoumarones ;
- les hydroxyisocoumarones ;
- les hydroxychalcones ;
- les hydroxychromones ;
- 35 - les anthocyanes ;

- les quinones ;
- les hydroxyxanthones ; et
- les mélanges de ceux-ci.

5 Lorsque les précurseurs de colorant présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention.

En faisant varier la nature des différents précurseurs de colorant et leurs proportions dans la composition, on peut faire varier la couleur de la composition de coloration finale. On obtient ainsi une palette de couleurs.

Par exemple, avec un ratio 1/10 d'acide chlorogénique et de catéchine,  
10 on obtient une coloration marron claire et avec un ratio 1/1 une coloration acajou.

Les polymères formés en particulier avec la catéchine, l'acide gallique et  
15 leurs dérivés (tannins) ont des propriétés antimicrobiennes par emprisonnement des microorganismes lors de la polymérisation. Ces tannins ont également des propriétés astringentes intéressantes pour la peau.

Les précurseurs de colorants peuvent être des extraits de plantes, fruits, agrumes, légumes et des mélanges de ces extraits, qui contiennent de nombreux polyphénols tels que définis précédemment.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de rose et de thé.

20 Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin) et de banane.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer l'extrait de pomme de terre.

On peut également utiliser des mélanges d'extraits de plantes et/ou de fruits tels que des mélanges d'extraits de pomme et de thé et des mélanges 25 d'extraits de raisin et de pomme.

Suivant les parties de fruits utilisés, par exemple pulpe ou pépins de raisin, la coloration obtenue est différente.

La quantité de précurseur de colorant dans la composition finale doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité peut varier dans de 30 larges mesures en fonction de la nature du précurseur et de l'intensité voulue pour la coloration.

En général, on obtiendra une coloration convenable lorsque la quantité de précurseur de colorant est telle que la teneur en précurseur de colorant dans la composition de coloration finale est d'au moins 10 micromoles par millilitre 35 de composition finale.

Le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solide ou liquide ne nuisant pas à la propriété de coloration des précurseurs ni à l'effet catalytique du système catalytique.

5 Le milieu physiologiquement acceptable est de préférence un milieu solubilisant du précurseur de colorant et à propriété bactériostatique.

Parmi les solvants des précurseurs convenant pour la formulation des compositions selon l'invention, on peut citer l'eau, les alcools, les solvants polaires et leurs mélanges.

10 Les alcools sont de préférence des alcanols inférieurs ( $C_1-C_6$ ) tels que l'éthanol et l'isopropanol et les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentane diol.

Parmi les solvants polaires, on peut citer les éthers, les esters (en particulier les acétates), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthylpyrrolidone (NMP), les cétones (en particulier l'acétone) et leurs mélanges.

15 Le milieu physiologiquement acceptable comprend de préférence de l'eau (en particulier distillée ou permutée) ou un mélange eau/alcool, en particulier eau/éthanol.

La quantité d'alcool dans le mélange eau/alcool peut représenter jusqu'à 20% en poids du mélange eau/alcool, de préférence 1 à 50% en poids et mieux 5 à 20% en poids.

Le milieu physiologiquement acceptable peut être un milieu solide tel qu'un excipient pour la formulation de galets et comprimés, en particulier effervescents.

25 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre tout adjuvant classique, en proportion usuelle, qui ne nuit pas aux propriétés recherchées, en particulier à l'effet colorant des compositions.

Les compositions de l'invention peuvent par exemple comporter des filtres solaires et de protection contre les UV, tels que les filtres organiques comme le benzophénone, le benzylidène, les dérivés de triazine, les dérivés de 30 l'hydroxyphényl benzotriazole, les dérivés de l'acide cinnamique, les dérivés d'oxybenzone, l'octocrylène, les dérivés de benzildène-camphre et les filtres minéraux tels que  $ZnO$ ,  $TiO_2$ .

35 Lorsque les compositions selon l'invention comportent des pigments et des colorants classiques, elles peuvent être utilisées pour obtenir des produits tels que des fonds de teint dont l'action colorante apportée à la peau par les

5 pigments et/ou colorants est prolongée dans le temps. En effet, par suite du frottement notamment des joues et du cou, un fond de teint classique et par suite son effet colorant tend à disparaître. L'utilisation d'une composition selon l'invention dans une formulation de fond de teint permettrait donc de pallier cet effet.

De préférence, les compositions selon l'invention sont exemptes d'agents de chélation des sels de Mn(II) et/ou Zn(II) utilisés, car ces agents tendent à inhiber l'oxydation des précurseurs de colorant.

10 Pour révéler la coloration des compositions suivant l'invention, il suffit de mettre la composition contenant au moins un précurseur de colorant et une quantité efficace du système catalytique selon l'invention, en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène (par exemple l'oxygène de l'air).

15 Les compositions selon l'invention sont utiles pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques tels que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils. Elles peuvent également être utilisées pour la coloration d'aliments.

Pour la coloration de la peau et des fibres kératiniques, différents procédés d'application des compositions selon l'invention peuvent être utilisés.

20 Selon un premier procédé, on applique sur la peau ou les fibres kératiniques, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, une composition comprenant tous les ingrédients de la composition, c'est-à-dire à la fois le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique.

25 Selon un second procédé, on peut en premier lieu appliquer sur la peau ou les fibres kératiniques un film d'une composition de base d'un ou plusieurs précurseurs de colorant dans un milieu physiologiquement acceptable, puis sur le film de composition de base, un film du système catalytique dans un milieu physiologiquement acceptable, qui en présence d'oxygène, révélera la coloration de la composition de base.

On peut bien évidemment inverser l'ordre d'application des films.

30 L'application des films peut se faire par tout moyen connu, en particulier par pulvérisation.

Les compositions de l'invention peuvent, en fonction du choix des précurseurs de colorant, constituer des compositions de bronzage artificiel qui, lorsqu'on y a incorporé des filtres solaires, confèrent à la peau un aspect

artificiellement bronzé, tout en permettant une exposition sans risque au soleil ou aux UV pour un bronzage naturel.

Les compositions de l'invention peuvent également permettre de masquer des défauts de pigmentation tels que le vitiligo, le masque de grossesse, ainsi 5 que des imperfections de la peau comme les taches de vieillissement et la couperose.

La coloration de la composition peut être déterminée par le choix des précurseurs de colorant en fonction du défaut à masquer.

10 Les compositions de l'invention présentent l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de peroxyde d'hydrogène.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter et être conditionnées sous différentes formes.

15 Selon une première réalisation, les compositions selon l'invention peuvent être conditionnées sous forme d'aérosol à un seul compartiment dans lequel se trouvent la composition renfermant le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique, et un gaz propulseur inerte classique tel que de l'azote, un hydrocarbure saturé comme l'isopropane ou un hydrocarbure fluoré, par exemple un Fréon®.

20 Dans une seconde réalisation, la composition selon l'invention peut être conditionnée sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts, l'un pour la composition de base contenant le ou les précurseurs de colorant, l'autre pour le système catalytique, la composition de base et le système catalytique étant mélangés ou appliqués successivement au moment de l'emploi.

25 Dans une troisième réalisation, la composition peut être contenue dans un système à pompe à un seul compartiment, sans reprise d'air, ou dans un système à pompe à deux compartiments, la composition de base étant dans un compartiment et le système catalytique dans l'autre.

30 Dans une quatrième réalisation, la composition selon l'invention peut se présenter sous forme de galets, en particulier pour le bain. Chaque galet peut comporter, mélangé à un excipient, le ou les précurseurs de coloration et le système catalytique, l'excipient empêchant la réaction en présence d'oxygène ou le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique sont contenus dans des galets distincts.

En délitant soit le galet unique soit un galet de chacun des constituants dans de l'eau, par exemple l'eau d'un bain, on réalise la composition colorante selon l'invention.

Les galets, comme cela est classique, peuvent être des galets effervescents .

L'excipient utilisé peut être tout excipient classique tel qu'un mélange de talc, de stéarate (en particulier de magnésium), d'acide citrique et/ou tartrique, et d'hydrogène carbonate alcalin et / ou alcalino terreux.

La quantité d'acide citrique et/ou tartrique présente doit être telle qu'il n'y ait pas une neutralisation de l'hydrogénocarbonate résultant en un manque d'hydrogénocarbonate libre par rapport au Mn(II) et/ou Zn(II).

D'autre part, comme l'eau, en particulier l'eau du robinet et certaines eaux de source ou minérales, contiennent généralement du manganèse (II), il est parfois suffisant de mettre dans l'eau le seul galet contenant de l'hydrogénocarbonate et le ou les précurseurs de coloration, la teneur en Mn(II) du système catalytique étant alors fournie par le Mn(II) présent dans l'eau.

De même, certains extraits végétaux (par exemple des extraits de feuilles de thé) peuvent contenir des quantités importantes de manganèse (II). En fonction de ces teneurs, un ajustement des concentrations du système catalytique est effectué de manière à avoir un résultat satisfaisant.

Bien évidemment, on peut faire varier l'intensité de la coloration en délitant plusieurs galets dans l'eau.

D'autre part, la vitesse de coloration peut être accélérée en ajoutant à la composition un composé ou une formulation de composés engendrant de l'oxygène, par exemple par contact avec de l'eau. Ainsi, on peut incorporer un tel composé ou formulation, par exemple du peroxyde de sodium, dans un galet.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

30

### EXAMPLE 1

On a préparé plusieurs formulations de composition de coloration en faisant varier le rapport molaire  $[MnCl_2] / [NaHCO_3]$  du système catalytique.

35 Les formulations sont données dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I

Formulation N°	Précuseur de coloration		Milieu physiologiquement acceptable	Système catalytique		
	Nature	Concentration (mM/l)		Ratio $MnCl_2$ $NaHCO_3$	Concentration $MnCl_2$ (mM/l)	Concentration $NaHCO_3$ (mM/l)
1	Catéchine	1	Solution saline avec Tampon phosphate De Dulbecco (PBS) soit en g/l : $KH_2PO_4$ : 0,2 $MnCl_2$ : 0,2 $NaCl$ : 8,0 et $Na_2HPO_4$ : 1,15 et 10 % en poids d'éthanol	$10^{-3}$	$10^{-2}$	10
2	Catéchine	1		$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	10
3	Catéchine	1		$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10
4	Catéchine	1		$10^{-2}$	$10^{-1}$	10
5	L-DOPA	1		$10^{-3}$	$10^{-2}$	10
6	L-DOPA	1		$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	10
7	L-DOPA	1		$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10
8	L-DOPA	1		$10^{-2}$	$10^{-1}$	10

5

On a mesuré les vitesses maximales ( $V_{max}$ ) de coloration à l'air des formulations ci-dessus. La vitesse maximale est l'augmentation de la millidensité optique (mDo) par minute sur la zone de la cinétique dans laquelle cette vitesse est maximum. Une mesure est réalisée toutes les minutes et la détermination de  $V_{max}$  s'effectue sur 8 points pendant les 40 premières minutes. Les lectures en densité optique ont été effectuées à 475 nm avec un lecteur de densité optique Labsystem iEMS.

Les résultats sont donnés dans le Tableau II ci-dessous :

**TABLEAU II**

Formulation N°	Vmax
1	135
2	155,8
3	177,8
4	158
5	38,3
6	48,8
7	61
8	55,8

5

Les compositions de coloration selon l'invention présentent de nombreux avantages dans le domaine de la coloration de la peau et du cheveu. Par exemple, la tenue sur la peau est renforcée par le fait de réaliser la réaction « *in situ* ». La coloration peut être réalisée avec des extraits naturels contenant des polyphénols et avoir une coloration proche du henné sans l'inconvénient de la présence de naphtoquinones dans ces colorations. Un autre avantage est d'avoir des réactions comme certaines enzymes sans les problèmes liés à leurs utilisations dans le domaine cosmétique et dermatologique.

10 Pour le domaine plus biologique la vectorisation de tels actifs est plus facile en raison de la taille et le risque toxicologique nettement moindre que l'usage de protéines. La demi-vie d'un tel mélange est probablement supérieure à une protéine qui subirait sans immobilisation préalable une dégradation rapide par les protéases des tissus.

15 L'usage d'une composition bronzante pour le bain présente l'intérêt d'éviter au consommateur de s'exposer longuement aux UV pour avoir un résultat (l'association avec une formulation hautement filtrante est donc possible et assure une sécurité plus efficace vis-à-vis des UV).

20 L'utilisation de l'hydrogénocarbonate de sodium ne semble pas présenter de risques toxicologiques (utilisation autorisée en cosmétique) et la quantité de manganèse est extrêmement faible. Par exemple, pour un bain avec un extrait de thé vert (100g), 20 g d'hydrogénocarbonate de sodium et 100mg de chlorure de

manganèse, soit un rapport  $[Mn(II)]/[HCO_3]$  de l'ordre de 1/500, suffisent pour avoir un développement de couleur dans un bain de 100 litres. Certains extraits naturels (par exemple de thé) contiennent du Mn(II) et, dans ce cas, il suffira d'adapter la posologie de la formulation en fonction de la teneur en Mn(II) de l'extrait naturel.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

15

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

20

où  $[Mn(II)]$ ,  $[Zn(II)]$  et  $[HCO_3]$  représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et  $HCO_3$  dans la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport  $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ , de préférence de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  et mieux est de l'ordre de  $5.10^{-3}$ .

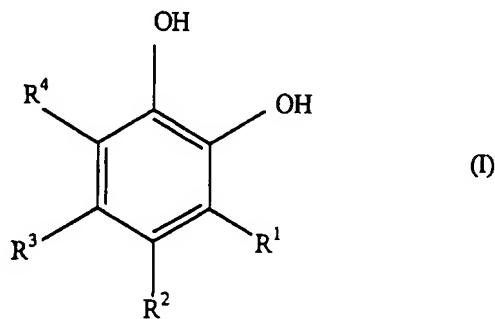
25

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport  $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de  $10^{-4}$  à  $< 1$ , de préférence de  $10^{-3}$  à  $< 1$ , et mieux est de l'ordre de  $5.10^{-1}$ .

30

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport  $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ , de préférence  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ .

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les sels de Mn(II) et de Zn(II) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate, perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.
- 5 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.
7. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.
- 10 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.
- 20 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :



25 dans laquelle les substituts R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcooxyaryle, le

groupe aryle pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup> peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les flavonols, les anthocyaninidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les anthocyanes, les quinones, les hydroxyxantones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est présent en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solubilisant du précurseur de colorant, de préférence à propriété bactériostatique.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant.
18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les acétones et leurs mélanges.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.
20. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.
21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de deux composants séparés, un premier composant comprenant le système catalytique dissous dans un milieu physiologiquement acceptable et un deuxième composant comprenant le précurseur de colorant dissous dans un milieu physiologiquement acceptable.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme d'un aérosol ou d'un système à pompe sans reprise d'air.
25. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée dans un système à pompe à deux compartiments distincts, chacun des composants étant contenu séparément dans un des deux compartiments.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme d'un galet.
27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce que le comprimé comprend un excipient contenant de l'acide citrique et /ou tartrique en quantité sous stoechiométrique par rapport à l'hydrogénocarbonate alcalin et/ou alcalino terreux.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle est conditionnée sous forme de deux galets, un

premier galet comprenant le système catalytique et un excipient et un second galet comprenant le précurseur de colorant et un excipient.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, caractérisée en ce que le ou les galets sont des galets effervescents.

5       30. Procédé pour révéler la coloration d'une composition de base peu ou pas colorée comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, caractérisé en ce qu'il  
10 consiste à ajouter à la composition de base, en présence d'oxygène, une quantité efficace d'un système catalytique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du  
15 premier et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

20

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où [Mn(II)], [Zn(II)] et [HCO<sub>3</sub>] représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO<sub>3</sub> dans la composition et à mettre la composition de base additionnée du système catalytique en présence d'un milieu contenant de l'oxygène.

25       31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le rapport  $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-1</sup>, de préférence de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-2</sup> et mieux est de l'ordre de 5.10<sup>-3</sup>.

32. Procédé selon la revendication 30 ou 31, caractérisé en ce que le rapport  $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de  $10^{-4}$  à  $< 1$ , de préférence de  $10^{-3}$  à  $< 1$ , et mieux est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-1}$ .

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 32,  
5 caractérisé en ce que le rapport  $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$  varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ , de préférence  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$ .

34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 33,  
10 caractérisé en ce que le sel de Mn(II) et le sel de Zn(II) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, acétate, phosphate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 34,  
caractérisé en ce que le sel de Mn(II) et/ou sel de Zn(II) est le chlorure.

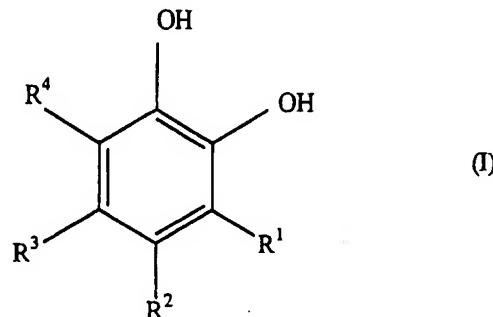
36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 35,  
15 caractérisé en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 36,  
caractérisé en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 37,  
20 caractérisé en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 38,  
25 caractérisé en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 39, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :



5

dans laquelle les substituents  $R^1$  à  $R^4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, ou deux des substituants  $R^1$  à  $R^4$  peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

41. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 39, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les 20 flavonols, les anthocyaninidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyiridole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les

anthocyanes, les quinones, les hydroxyxantones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 39, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

43. Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 43, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est présent en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composition.

45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 44, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable est un milieu solubilisant du précurseur de colorant, de préférence à propriété bactériostatique.

46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 45, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant.

47. Procédé selon la revendication 46, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-vinylpyrrolidone, l'acétone et leurs mélanges.

48. Procédé selon la revendication 47, caractérisé en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.

49. Procédé selon la revendication 48, caractérisé en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

50. Procédé selon la revendication 49, caractérisé en ce que le mélange d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 50, caractérisé en ce qu'elle est exempte de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

52. Procédé d'obtention d'une composition colorante, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à de l'eau un galet comprenant dans un excipient physiologiquement acceptable au moins un précurseur de colorant, tel que défini à la revendication 1, de l'hydrogénocarbonate alcalin ou alcalino-terreux

et éventuellement au moins un sel ou oxyde de Mn(II) et / ou de Zn(II) en quantités appropriées si l'eau ne contient pas de Mn(II) et / ou Zn(II) dans les proportions requises, de sorte que

$$5 \quad \frac{[Mn(II)] \text{ et/ou } [Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et/ou } [Zn(II)] \neq 0$$

10 53. Procédé d'obtention d'une composition colorante, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à de l'eau un galet contenant dans un excipient physiologiquement acceptable au moins un précurseur de colorant et un galet contenant dans un excipient physiologiquement acceptable, un système catalytique, le précurseur et le système catalytique étant tels que définis dans la revendication 1.

15 54. Procédé selon la revendication 52 ou 53, caractérisé en ce que le ou les galets sont des galets effervescents.

15 55. Procédé de coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau et/ou les fibres kératiniques une couche d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

20 56. Procédé selon la revendication 55, caractérisé en ce que la couche est obtenue en appliquant sur la peau et/ou les fibres kératiniques un premier film d'une composition de base contenant le (ou les) précurseur(s) de colorant dans un milieu physiologiquement acceptable et en appliquant sur le premier film un second film d'une composition catalytique comprenant le système catalytique dans un milieu physiologiquement acceptable et vice-versa.

25 57. Procédé selon la revendication 55 ou 56, caractérisé en ce que les films sont appliqués par pulvérisation.



**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE**

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

FA 595966  
FR 0012894

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB 917 840 A (NOVAG) 6 février 1963 (1963-02-06) * revendications 1,2 * * page 1, ligne 48-51 * * page 2, ligne 3-9 * ---	1,5,6,9, 17,18	A61K7/021 A61K7/13
A	GB 2 024 623 A (PROCTER & GAMBLE) 16 janvier 1980 (1980-01-16) * revendication 1 * * page 6, ligne 33-36 * -----	1,5,6,9	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)</b>
			<b>A61K</b>
4	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	18 juillet 2001	Peeters, J	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrête-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	